



# 水素吸蔵能向上に向けたゼオライト鑄型炭素のガス吸着現象の研究

著者	伊藤 仁
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第15821号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/58527">http://hdl.handle.net/10097/58527</a>

い　　とう　　まさし  
氏　　　　　名　伊　藤　　仁  
研究科，専攻の名称　東北大学大学院工学研究科（博士課程）応用化学専攻  
学　位　論　文　題　目　水素吸蔵能向上に向けたゼオライト鋳型炭素のガス吸着現象の研究  
論　文　審　査　委　員　主査　東北大学教授　京谷　　隆　　東北大学教授　富重　圭一  
　　　　　　　　　　　東北大学教授　村松　　淳司　准教授　西原　　洋知

## 論文内容要約

### 第一章 緒言

ゼオライト鋳型炭素(Zeolite Templated Carbon : ZTC)は、均一サイズ(1.2 nm)のミクロ孔が規則正しく配列した細孔構造を有しており、炭素材料として最大級の比表面積( $S_{\text{BET}} = 4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )をもつ。また、活性炭等の多孔性炭素とは異なり構造が既知であるため、モデル物質としても極めて有用である。本研究では、燃料電池車の実用化に向け検討されている水素貯蔵材料の1つである吸着系材料に焦点を当てる。水素貯蔵材料の要求性能としては、吸蔵能、吸放出速度、熱マネジメント、オンボード充填性等が挙げられるが、吸着系材料の最大の課題は水素貯蔵能の改善である。そこで ZTC をモデル物質として、多孔性炭素の高圧での水素物理吸着特性を検討する他、機械的な応力により ZTC の細孔径を制御し、水素吸着に適した細孔径の探索を行う。さらに、物理吸着との組合せにより水素吸蔵量が大幅に改善されると期待されている新しい水素吸蔵メカニズム＝スピルオーバーについても吸着等温線の温度依存性測定により、そのメカニズムの詳細を明らかにする。

### 第二章 ゼオライト鋳型炭素の高圧水素ガス貯蔵性能<sup>[1]</sup>

第二章では、炭素源の種類、CVD 条件、熱処理条件を変えることで比表面積等の特性が異なる 4 種類の ZTC を合成した。さらに、ミクロ孔/メソ孔容積比率の影響を調べるため、4 種類の市販の高比表面積活性炭も比較対象とした。Fig. 1 には、SPE 法<sup>[2]</sup>で算出した比表面積( $S_g$ )と JIS H 7201 に従った水素吸着等温線から得た 1、5、10 MPa(30 °C)における水素吸蔵量を示す。

黒塗りは ZTC、白抜きは活性炭を示しているが、どの圧力においても炭素種には関係なく、水素吸蔵量は  $S_g$  に比例することが分かった。このことは、10 MPa 以下の水

素吸蔵性能は構造規則性や細孔径の影響はほとんど無く、比表面積のみに依存することを示している。但し、34 MPa まで昇圧すると、活性炭では 30 MPa 付近で水素吸蔵量が頭打ちになるのに対し、ZTC では上昇が続き

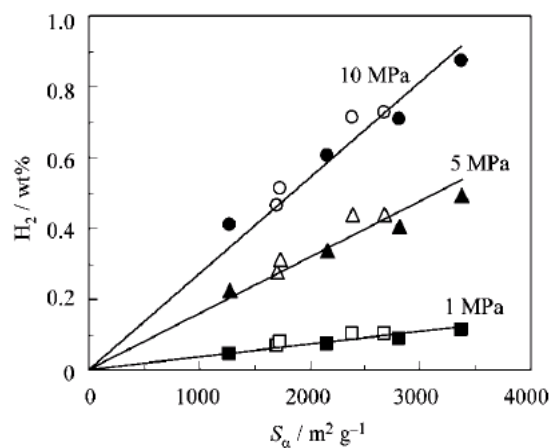


Fig. 1 各圧力における水素吸蔵量と SPE 法で算出した比表面積との関係（黒：ZTC、白：活性炭）

2.2 wt%(34 MPa, 30 °C) に到達した。これは、ZTC の均一な細孔径が 10 MPa 以上の高压で有利に働くことを示した結果である。

最も比表面積の大きな ZTC (P7(2)-H) と活性炭 1 種類 (MSC30) について、30 ~150 °C の温度範囲における吸着等温線の温度依存性の評価を実施した。その結果、水素吸蔵量は温度上昇と共に低下することが分かった。異なる温度における吸着等温線から、Clausius-Clapeyron 式を用いて総括吸着熱( $Q$ )を計算した結果、どちらの炭素も典型的な物理吸着の値(8~6 kJ mol<sup>-1</sup>)を示し、ZTC と活性炭の間で大きな差は見られなかった。

第二章では、スピルオーバーの初期検討も行った。ZTC に 0.2 wt% の Pt ナノ粒子を担持して、30 °C の吸着等温線の測定を行ったところ、比表面積( $S_b$ )は担持前後で 3370 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> から 3200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> に低下したが吸蔵量は 0.87 wt% から 0.95 wt% (10 MPa) に向上したことから、スピルオーバーによる水素吸蔵量向上が起きていると判断できた。

### 第三章 細孔径制御による物理吸着量増加の検討<sup>[3]</sup>

第三章では ZTC の柔軟性を活用し、機械的圧縮により ZTC のマイクロ孔径を可逆的に縮小させながら *in situ* で吸着等温線測定するという方法を用いて、細孔径制御による吸蔵量増加の検討を行った。尚、本測定法については細孔径制御効果の検証とガス種違いを把握する意味も含めて、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> についても評価を行った。ZTC を超鋼合金型ジグに充填し、最大到達応力を 150 MPa として一軸圧縮した際の応力-変位曲線を測定した。その後、ねじ付きの加圧棒のねじを締めることによって ZTC を 0, 69, 135 MPa の応力で固定し、さらに ZTC が充填されたジグを吸着等温線測定用セルに入れ、25 °C における CO<sub>2</sub> の吸着測定を行った。尚、応力-変位曲線の測定より粒子の再配置を考慮し、それぞれの応力印加状態における ZTC の細孔径を 1.2, 1.0, 0.85 nm と見積った。

Fig. 2 に圧縮前後の ZTC の 25 °C での CO<sub>2</sub> 吸着測定の結果を示す。圧縮による細孔径縮小に伴い、CO<sub>2</sub> 吸着量は増加した。これは ZTC の細孔径縮小により、細孔内での CO<sub>2</sub> 物理吸着ポテンシャルが深くなったためと考えられる。同様の手順で 0 °C でも *in situ* の吸着測定を実施し、Clausius-Clapeyron 式によって総括吸着熱( $Q$ )を計算したところ、機械的応力印加により  $Q$  が増加することを確認した。この結果は、細孔径微小化による物理吸着ポテンシャルの増加を証明している。実験結果を検証するために、ZTC の構造モデルを基に<001> 方向へのみ圧縮したモデルを構築しモ

ンテカルロシミュレーションにより圧縮後のモデルの構造緩和を行い、得られた構造モデルに対し Grand Canonical Monte Carlo 法を用いた吸着等温線の理論計算を行った。圧縮前の ZTC の CO<sub>2</sub> 等温線は実験値と

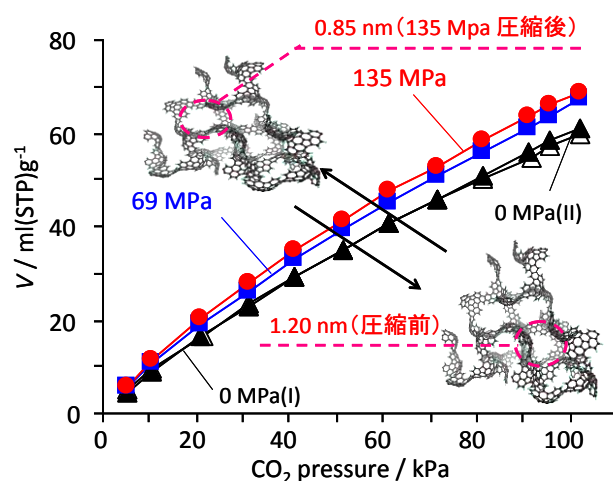


Fig. 2 ZTC 圧縮前後の CO<sub>2</sub> 吸着等温線 (25 °C)

計算値とではほぼ合致しており、100 kPa における CO<sub>2</sub> 吸着量は実験値とシミュレーションでそれぞれ 60.2 および 61.5 ml(STP) g<sup>-1</sup> であった。ZTC 圧縮による吸着量増加に関しても、シミュレーション結果は基本的に実験結果と同じ傾向を示したが、圧縮した ZTC の CO<sub>2</sub> 吸着量のシミュレーション結果は、Fig. 2 で示される実験結果より大幅に大きくなった。これは、金型内部に圧縮充填された粉末状試料層内部の拡散抵抗により、実験における CO<sub>2</sub> 吸着量が過小評価されたためと考えられる。

CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> についても同様の *in situ* ガス吸着測定を行なった。CH<sub>4</sub> の吸着量は CO<sub>2</sub> 吸着の場合と同様に、機械的応力印加により増加した。しかし Fig. 7 に示すように、H<sub>2</sub> 吸着量は、ZTC に応力を印加しても全く変化がなかった。ZTC における  $Q$  の値は、CO<sub>2</sub> が 20~22 kJ mol<sup>-1</sup>、CH<sub>4</sub> が 14~17 kJ mol<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub> が 6~8 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[1]</sup>であり、H<sub>2</sub> と ZTC との相互作用は CO<sub>2</sub> または CH<sub>4</sub> の場合より非常に弱く 0.85 nm までの細孔径微小化では合成ポテンシャルを深くする効果が得られなかったと考えられる。

#### 第四章 スピルオーバー水素貯蔵現象の基礎的解析

吸蔵量改善を目指して物理吸着にスピルオーバーを組み合わせる方法が期待されている。しかしながら、スピルオーバーに関しては依然として不明な点が多い。そこで ZTC をベース材料として Pt ナノコロイド(PtNC) 粒子担持法により試料調製の再現性を重視することに加え、高精度に吸着等温線の温度依存性を評価するために測定法を工夫し、スピルオーバー水素貯蔵現象の基礎的解析を進めた。合成した PtNC 担持 ZTC 中の Pt 担持量は ICP 分析により 3.23 wt%と同定された。担持前後の比表面積( $S_g$ )は、それぞれ 3220, 3060 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> となり、PtNC 担持によって僅かに減少した。PtNC 担持 ZTC の吸着量  $M_{total}(P)$ は、極低圧領域の Pt 上に化学吸着する水素吸蔵量( $M_0$ )、 $S_g$ に依存する物理吸着量( $M_{phys}(P)$ )とスピルオーバー吸着量( $M_{spill}(P)$ )の合計として観測される。従って、 $M_{spill}(P)$ は、以下の(1)式から見積もることができる。

$$M_{spill}(P) = M_{total}(P) - M_{spill}(P) - M_0 \quad (1)$$

Fig. 3 には、(1)式を用いて算出した  $M_{spill}(P)$ を示す。

$M_{phys}(P)$ は、温度上昇と共に減少するが、抽出された  $M_{spill}(P)$ は、温度上昇と共に増加していることがわかる。これは、活性化した水素ラジカルが PtNC から ZTC へ拡散したためである。PtNC から炭素への水素ラジカルの移動はエネルギー障壁が小さいため常温においても起こり、このプロセスは弱い吸熱過程であるという理論計算報告があるが、本研究結果はこれを支持する結果となった。尚、図示はしていないが温度

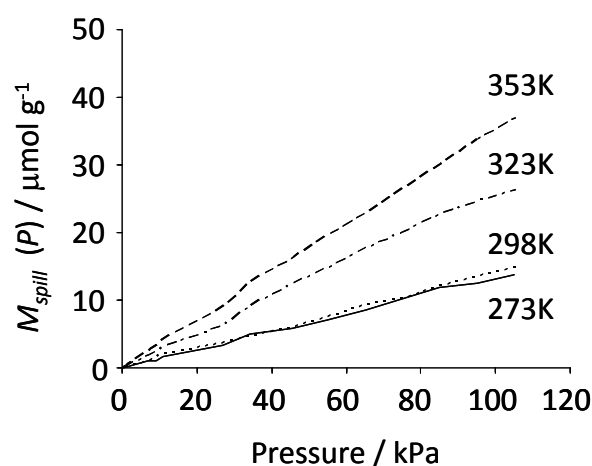


Fig. 3  $M_{spill}(P)$ の温度依存性

に対する  $M_{total}(P)$ は温度上昇と共に増加したことから、スピルオーバー( $M_{spill}(P)$ )が水素貯蔵量改善に非常に有効な方法であることも分かった。100 kPa において PtNC から ZTC へスピルオーバーした水素ラジカル数は、

273 K において既に PtNC に隣接する炭素原子数を上回っており、水素ラジカルは炭素-炭素間を確かに移動していることが明らかとなった。さらにこのような水素ラジカルの移動は経路積分法を用いたシミュレーションによっても支持された。

## 第五章 総括

高压における水素の物理吸着量向上には、高比表面積と適切な細孔径が必要である。しかしながら、炭素材料としてこれらの要件を満たす ZTC であっても、物理吸着だけでは吸蔵量は 2.2 wt% (@34 Mpa, 30 °C) に留まる。細孔径の微小化は CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の物理吸着性能向上には有効であることが分かったが、H<sub>2</sub> に対しては、弱い物理吸着ポテンシャルのため効果は得られなかった。スピルオーバーは弱い吸熱過程であり温度上昇と共に水素吸蔵量が増加することが分かった。この現象は温度上昇と共に水素吸蔵量が低下する物理吸着（弱い発熱過程）を補完する水素吸蔵メカニズムとして期待できる。

## 参考文献

1. H. Nishihara, M. Ito et. al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3189.
2. K. Kaneko, et al., *Carbon*, **1992**, *30*, 1075.
3. M. Ito, H. Nishihara et. al., *Chem.-Eur. J.*, **2013**, *222*, 400.